

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-310422

(P2001-310422A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51) Int.Cl.⁷
B 32 B 27/00
27/30
C 08 L 25/08
// (C 08 L 25/08
23: 02

識別記号

F I
B 32 B 27/00
27/30
C 08 L 25/08
(C 08 L 25/08
23: 02

テーマコード(参考)

L 4 F 1 0 0
B 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-131167(P2000-131167)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(72) 発明者 内田 隆明

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型フィルム

(57) 【要約】

【課題】 離型性が優れると共に引張伸びなどの力学物性も同時に優れ、しかも耐熱性や環境適性に優れる、プリント基板製造などに用いられる離型フィルムを提供する。

【解決手段】 1層又は2層以上の層からなる厚みが25~300 μmの離型フィルムであって、少なくとも1つの表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を主成分とし含有し、しかも該表面層の光沢度が100%未満である離型フィルムである。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1層又は2層以上の層からなる厚みが25～300μmの離型フィルムであって、少なくとも1つの表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を主成分として含有し、しかも該表面層の光沢度が100%未満である離型フィルム。

【請求項2】 該表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を85～99.9質量%含有する請求項1に記載の離型フィルム。

【請求項3】 該表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0.1～15質量%、並びに相溶化剤0～10質量%含む請求項1又は2に記載の離型フィルム。

【請求項4】 該表面層の組成が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体85～98質量%、ポリオレフィン系重合体1～15質量%、スチレン系ゴム1～15質量%及び相溶化剤0～10質量%とを含有する請求項2又は3に記載の離型フィルム。

【請求項5】 A層及びC層を表面層とし、両表面層の間に1又は2層以上のB層が存在する厚みが25～300μmの離型フィルムであって、A層、各B層、及びC層が下記の組成で構成される離型フィルム。

A層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を主成分として含有し、しかも該層の光沢度が100%未満である層

各B層：スチレン系重合体30～90質量%、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を10～70質量%、並びに相溶化剤0～30質量%を含有する層

C層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体70～100質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0～30質量%、並びに相溶化剤0～10質量%を含む層

【請求項6】 A層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を85～99.9質量%含有する請求項5に記載の離型フィルム。

【請求項7】 C層の光沢度が100%未満である請求項5又は6に記載の離型フィルム。

【請求項8】 B層の少なくとも1層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体30～70質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外のスチレン系重合体0～30質量%、ポリオレフィン10～50質量%、熱可塑性エラストマー0～30質量%及び相溶化剤0～30質量%を含有する請求項5～7のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項9】 B層が、1層からなる請求項5～8のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項10】 離型フィルム中に存在するシンジオタク

(2)

2

チック構造を有するスチレン系重合体の結晶化度が30%以上である請求項1～9のいずれかに記載の離型フィルム。

【請求項11】 各層の厚さの比、A層：全B層：C層が1～49：50～98：1～49である請求項5～10のいずれかに記載の離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、離型フィルムに関し、詳しくは、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、「SPS」と略称することがある。）を含む層からなる離型フィルムであって、離型性及び力学物性に優れるためプリント基板製造などに用いられる離型フィルムとして有用なフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 異型フィルムは、いわゆる「剥がれる機能」を有するフィルムの総称であり、剥離フィルム、工程フィルム、包装フィルム等がある。ここで言う工程フィルムとは、プリント基板やICチップ（ウェハーモールド）、セラミックス電子部品、熱硬化性樹脂製品、化粧板等を製造する時、金属板同士や樹脂同士が接着してしまわないように、成形工程時に該金属板同士の間や樹脂同士の間に挟み込まれるフィルムをいう。このような工程フィルムには、離型性が優れると共に、工程中に受けける力に耐えるため韌性などの機械的強度が高いことが要求される。

【0003】 従来、これらの工程フィルムとしては、テフロン（登録商標）（PTFE）等のフッ素樹脂系フィルムやボリ（4-メチルベンゼン-1）フィルム、さらには二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）表層にシリコン系材料を塗布したフィルム等が用いられてきた。また、最近SPSを用いる離型フィルムが提案されている（特開平11-349703号公報、特開平2000-38461号公報）。しかしながら、フッ素樹脂系フィルムは焼却しにくいため、使用済のものは産業廃棄物となり、仮に焼却した場合はフッ素含有ダイオキシンの発生が懸念される。またボリ（4-メチルベンゼン-1）フィルムは耐熱性が十分ではなく、プリント基板製造時、ステンレス板との熱密着が生じてしまうという問題がある。また二軸延伸PETそのものだけではぬれ指数が高いため、離型性が不十分であり、PET表層にシリコン系材料を塗布したフィルムは、シリコンがプリント基板やセラミックス電子部品、熱硬化性樹脂製品、化粧板等に付着するという問題があった。一方、SPSを用いたフィルムは離型性には優れるものの、引張伸びなどの力学物性が不十分であり、また、SPSと熱可塑性樹脂とを併用したフィルムは、離型性と力学物性の両者を同時に満足するものが得られず、いずれもプリント基板などの工程フィルムとしては不十分なものであった。

(3)

3

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたものであり、離型性が優れると共に引張伸びなどの力学物性も同時に優れ、しかも耐熱性や環境適正に優れる、プリント基板製造などに用いられる離型フィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、少なくとも1つの表面層がS P Sを主成分として含有し、しかもそのフィルムの光沢度を一定値以下に制御した離型フィルムが、本発明の目的を効果的に達成できることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

〈1〉 1層又は2層以上の層からなる厚みが $25 \sim 300 \mu\text{m}$ の離型フィルムであって、少なくとも1つの表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を主成分として含有し、しかも該表面層の光沢度が100%未満である離型フィルム。

〈2〉 該表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を $85 \sim 99.9$ 質量%含有する前記〈1〉に記載の離型フィルム。

〈3〉 該表面層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を $0.1 \sim 1.5$ 質量%、並びに相溶化剤 $0 \sim 1.0$ 質量%含む前記〈1〉又は〈2〉に記載の離型フィルム。

【0006】 〈4〉 該表面層の組成が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を $85 \sim 98$ 質量%，ポリオレフィン系重合体 $1 \sim 1.5$ 質量%，スチレン系ゴム $1 \sim 1.5$ 質量%及び相溶化剤 $0 \sim 1.0$ 質量%とを含有する前記〈2〉又は〈3〉に記載の離型フィルム。

〈5〉 A層及びC層を表面層とし、両表面層の間に1又は2層以上のB層が存在する厚みが $25 \sim 300 \mu\text{m}$ の離型フィルムであって、A層、各B層、及びC層が下記の組成で構成される離型フィルム。

A層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を主成分として含有し、しかも該層の光沢度が100%未満である層。

各B層：スチレン系重合体 $30 \sim 90$ 質量%、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を $1.0 \sim 7.0$ 質量%、並びに相溶化剤 $0 \sim 3.0$ 質量%を含有する層。

C層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 $7.0 \sim 10.0$ 質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を $0 \sim 3.0$ 質量%、並びに相溶化剤 $0 \sim 1.0$ 質量%を含む層。

〈6〉 A層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を $85 \sim 99.9$ 質量%含有する前記

50

4

〈5〉に記載の離型フィルム。

〈7〉 C層の光沢度が100%未満である前記〈5〉又は〈6〉に記載の離型フィルム。

〈8〉 B層の少なくとも1層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体 $30 \sim 70$ 質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外のスチレン系重合体 $0 \sim 30$ 質量%、ポリオレフィン $1.0 \sim 5.0$ 質量%、熱可塑性エラストマー $0 \sim 3.0$ 質量%及び相溶化剤 $0 \sim 3.0$ 質量%を含有する前記〈5〉～〈7〉のいずれかに記載の離型フィルム。

〈9〉 B層が、1層からなる前記〈5〉～〈8〉のいずれかに記載の離型フィルム。

〈10〉 離型フィルム中に存在するシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の結晶化度が30%以上である前記〈5〉～〈9〉のいずれかに記載の離型フィルム。

〈11〉 各層の厚さの比、A層：全B層：C層が $1 \sim 4.9 : 5.0 \sim 9.8 : 1 \sim 4.9$ である前記〈5〉～〈10〉のいずれかに記載の離型フィルム。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

1. 離型フィルムの物性、組成及び層構成

本発明の離型フィルムは、1層又は2層以上の層からなる厚みが $30 \sim 300 \mu\text{m}$ の離型フィルムであって、少なくとも1つの表面層が、S P Sを主成分として含有し、しかも該表面層の光沢度が100%未満である離型フィルムである。

【0008】 すなわち、本発明の離型フィルムは、その少なくとも1つの表面層の光沢度が100%未満であることを特徴とするものである。この表面層の光沢度は90%未満であることがより好ましく、80%未満であることが特に好ましい。この層の光沢度が100%以上では、充分な離型性が得られない。

【0009】 ここでいう光沢度は、J I S K 7105に準拠して、測定角度 60° で測定すればよく、通常、屈折率 1.567 のガラス表面の光沢度を100%とし、当該表面層の光沢度を表す。

【0010】 上記表面層の光沢度を100%未満に制御する手段については、その層の組成を適宜選定することが必要である。また、フィルムの成形方法についても適切に選定することが有効な場合もある。

【0011】 すなわち、本発明の離型フィルムの少なくとも1つの表面層は、S P Sを $85 \sim 99.9$ 質量%含有することが好ましい。このS P Sの含有量は $90 \sim 98$ 質量%がより好ましく、 $92 \sim 98$ 質量%が特に好ましい。この、S P Sの含有量が 99.9 質量%を超えると、通常の成形方法では光沢度が100%以上になり、簡易にそれを100%未満にすることは困難であって、経済的ではない。一方、S P Sの含有量が85質量%

(4)

5

満であっても、充分な離型性が得られないことがある。また、上記の少なくとも1つの表面層は、SPSを85～99.9質量%含有するとともに、SPS以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0.1～15質量%、好ましくは2～10質量%、並びに相溶化剤0～10質量%含む層が好ましい。このような組成であれば、光沢度を100%未満に保つとともに、フィルムの力学物性を高めることができる。特に熱可塑性樹脂としてオレフィン系樹脂、中でもポリエチレンやポリプロピレンを用いた場合は、力学物性を高めるのみでなく、光沢度を下げる効果をも有する。この効果は、熱可塑性エラストマー、中でもスチレン系ゴム状弾性体を併用すると一層顕著となる。また、この少なくとも1つの表面層には、相溶化剤を含有させてもよく、これによって力学物性をさらに高めることができ、その効果は熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーが存在する場合により大きくなる。

【0012】したがって、少なくとも1つの表面層としては、SPS 85～98質量%，ポリオレフィン系重合体1～15質量%，スチレン系ゴム状弾性体1～15質量%及び相溶化剤0～10質量%とを含有する組成であるのが、好ましい態様の1つである。なお、本発明においては、本発明の目的を阻害しない限り各種添加剤を配合することができる。以下、本発明に用いるSPS、SPS以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー、相溶化剤及び各種添加剤について説明する。

【0013】(1-1) SPS

本発明に用いるSPSにおけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(¹³C-NMR)により定量される。¹³C-NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言うSPSとは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソブイルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などが

50

6

あり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(プロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0014】なお、これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。このようなSPSは、例えば不活性炭化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。

【0015】また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0016】更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソブレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

【0017】特に、スチレン緑返し単位が80～100モル%，p-メチルスチレン緑返し単位が0～20モル%からなるスチレン系重合体が好ましく用いられる。また、このスチレン系重合体の分子量については特に制限はないが、質量平均分子量が50,000～500,000のものが好ましく、とりわけ150,000～300,000のものがさらに好ましい。ここで質量平均分子量が50,000未満であると、フィルムの力学物性が不充分になる場合がある。さらに、分子量分布についてはその広狭は制約がなく、様々なものを充当することができるが、質量平均分子量(M_w)／数平均分子量(M_n)が1.0～3.0のものが好ましい。

【0018】(1-2) スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂

本発明で用いるシンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂としては、直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、

(5)

7

ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン及びこれらの共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂、アタクチックボリスチレン、アイソタクチックボリスチレン、HIPS、ABS、AS、ステレンーメタクリル酸共重合体、ステレンーメタクリル酸・アルキルエステル共重合体、ステレンーメタクリル酸・グリジルエステル共重合体、ステレンーアクリル酸共重合体、ステレンーアクリル酸・アルキルエステル共重合体、ステレンーマレイン酸共重合体、ステレンーフマル酸共重合体に代表されるポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド6、6をはじめとするポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル、PPS等公知のものから任意に選択して用いることができる。これら中でも、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレンやポリプロピレンが好み。なお、これらの熱可塑性樹脂は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0018】(1-3) 热可塑性エラストマー

本発明で用いる熱可塑性エラストマーの具体例としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ネオブレン（登録商標）、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、エピクロロヒドリンゴム、及びステレンーブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（SEB）、ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SEBS）、ステレンーアイソブレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーアイソブレンブロック共重合体（SEP）、ステレンーアイソブレンースチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレンーアイソブレンースチレンブロック共重合体（SEPS）などのステレン系ゴム、さらにはエチレンプロピレンゴム（EPM）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、直鎖状低密度ポリエチレン系エラストマー等のオレフィン系ゴム、あるいはブタジエンーアクリロニトリルースチレンーコアシェルゴム（ABS）、メチルメタクリレートーブタジエンースチレンーコアシェルゴム（MBS）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートースチレンーコアシェルゴム（MAS）、オクチルアクリレートーブタジエンースチレンーコアシェルゴム（MABS）、アルキルアクリレートーブタジエンーアクリロニトリルースチレンーコアシェルゴム（AABS）、ブタジエンースチレンーコアシェルゴム（SBR）、メチルメタクリレートーブチルアクリレートーシロキサンをはじめとするシロキサン含有コアシェルゴム等のコアシェルタイプの粒子状弾性体、またはこれらを変性したゴム等が挙げられる。これらの中で

10

20

30

40

50

8

も、ステレン系ゴムが特に好み。

【0019】(1-4) 相溶化剤

本発明で用いる相溶化剤とは、ステレン構造を含む共重合体であって、分子中にステレン構造を40モル%以上、好みくは50モル%以上含む重合体である。ステレン構造が40モル%未満の重合体は、いわゆるゴム状弾性体に該当し、SPSとSPS以外の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーとの結びつきを高め、フィルムの力学物性を一層向上する本発明の相溶化剤の機能を果たせない。このような相溶化剤の具体例としては、例えばステレンーブタジエンブロック共重合体（SBR）、水素添加スチレンーブタジエンブロック共重合体（SEB）、ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（SEBS）、ステレンーアイソブレンブロック共重合体（SIR）、水素添加スチレンーアイソブレンブロック共重合体（SEP）、ステレンーアイソブレンースチレンブロック共重合体（SIS）、水素添加スチレンーアイソブレンースチレンブロック共重合体

(SEPS)などが挙げられる。これらはいずれもステレン構造を50モル%以上含む重合体である。

【0020】(1-5) 各種添加剤

① アンチブロッキング剤（AB剤）

アンチブロッキング剤としては、以下のような無機粒子又は有機粒子が挙げられる。無機粒子としては、IA族、IIA族、IVA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、磷酸塩、亜磷酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物及び天然鉱物粒子が挙げられる。

【0021】具体的には、弗化リチウム、ホウ砂（硼酸ナトリウム含水塩）等のIA族元素化合物、炭酸マグネシウム、磷酸マグネシウム、酸化マグネシウム（マグネシア）、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、弗化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩（タルク）、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、亜磷酸カルシウム、硫酸カルシウム（石膏）、酢酸カルシウム、テレタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、磷酸バリウム、硫酸バリウム、亜硫酸バリウム等のIIA族元素化合物、二酸化チタン（チタニア）、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニア（ジルコニア）、一酸化ジルコニア等のIVA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のVIA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のVIIA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のVIII族元素化合物、沃化第一銅等のIB族元素

(6)

9

化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のII B族元素化合物、酸化アルミニウム（アルミナ）、水酸化アルミニウム、弗化アルミニム、アルミニナシリケート（珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト）等のIII B族元素化合物、酸化珪素（シリカ、シリカゲル）、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のIVB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母（マイカ、キンウンモ）、バイロース鉱等の天然鉱物の粒子が挙げられる。

【0022】有機粒子としては、テフロン、メラミン系樹脂、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル系レジンシリコーン及びおよびそれらの架橋体が挙げられる。

【0023】ここで、用いる無機粒子の平均粒径は0.1～10μm、添加量は0.01～15重量%が好ましい。なおこれらの無機充填材は一種のみを単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】② 酸化防止剤

酸化防止剤としてはリン系、フェノール系、イオウ系等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの酸化防止剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。さらには、好適に、2-[1-ヒドロキシー-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートも挙げられる。

【0025】③ 核剤

核剤としてはアルミニウムジ(p-*t*-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体等、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

④ 可塑剤

可塑剤としてはポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアマイド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、シリコーンオイル等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの可塑剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0026】⑤ 離型剤

離型剤としてはポリエチレンワックス、シリコーンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの離型剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0027】⑥ プロセスオイル

本発明においては、伸度の向上のために、さらに40℃での動粘度が15～600mm²/sであるプロセスオ

(10)

10

イルを配合することが好ましい。

【0028】プロセスオイルは油種により、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイルに大別されるが、この中でもn-d-M法で算出されるパラフィン（直鎖）に関わる炭素数の全炭素数に対する百分率が60%Cp以上のパラフィン系オイルが好ましい。

【0029】プロセスオイルの粘度としては、40℃での動粘度が15～600mm²/sが好ましく、15～500mm²/sが更に好ましい。プロセスオイルの動粘度が15mm²/s未満では伸度向上効果があるものの、沸点が低くSPSとの溶融混練、及び成形時に白煙、ガス焼け、ロール付着等の発生原因になる。また動粘度が600mm²/sを超えると、白煙ガス焼け等は抑制されるものの、伸度向上効果に乏しい。なおこれらのプロセスオイルは一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0030】上記の各種添加量は、SPS、SPS以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー及び相溶化剤の合計100質量部に対して、必要に応じて好ましくは0～1.5質量部の範囲で配合すればよい。本発明の離型フィルムは、少なくとも1つの表面層が上記のような組成や物性を有するが、そのフィルムの厚みとしては、25～300μmであればよく、好ましくは40～200μm、特に好ましくは75～150μmである。厚みが25μm未満では所望の離型性を得るのが困難であるからである。また、このフィルムの厚みが300μmを超えて特に性能のさらなる向上が認められず、経済性に不利である。

【0031】また、本発明の離型フィルムは、1層又は2層以上の層からなる。即ち本発明の離型フィルムの層構成は、少なくとも1つの表面層が上記の条件を満たす限り、1層でもよく、2層、又は3層以上であってもよい。これらの中でも、本発明においては、その層構成を3層以上にしたものが、離型性と力学物性をともに著しく高めることができる点で好ましい。

【0032】次いで、本発明の離型フィルムの層構成が3層以上の場合の好ましい態様の1つについて説明する。

2. 離型フィルムの層構成が3層以上の場合の好ましい態様

それは、それぞれ後述するA層、B層及びC層で構成され、A層及びC層を表面層とし、両表面層の間に1又は2層以上のB層が存在する総厚みが25～300μmの離型フィルムである。

【0033】以下、A層、各B層、及びC層の内容（組成、物性）について説明する。

A層

本発明に用いるA層としては、上記の「少なくとも1つの表面層」で挙げたと同様の組成及び物性を有する層を用いることができる。すなわち、SPSを主成分とし含

(7)

11

有し、しかも該表面層の光沢度が100%未満である層である。また、より好ましくは、その組成がS P S 8 5 ~ 9 9. 9 質量%、S P S 以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0. 1 ~ 1 5 質量%、並びに相溶化剤0~1 0 質量%を含む層であって、しかも該層の光沢度が100%未満である層であり、特に好ましくは、S P S を8 5 ~ 9 9. 9 質量%含有するとともに、S P S 以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0. 1 ~ 1 5 質量%、並びに相溶化剤0~1 0 質量%含むものである。また、A層には、前記各種添加量を、S P S , S P S 以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー及び相溶化剤の合計1 0 0 質量部に対して、必要に応じて好ましくは0~1. 5 質量部の範囲で配合してもよい。

【0 0 3 4】各B層

本発明に用いるB層としては、スチレン系重合体3 0 ~ 9 0 質量%、好ましくは3 5 ~ 8 0 質量%、特に好ましくは4 0 ~ 7 0 質量%，並びにスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を1 0 ~ 7 0 質量%，好ましくは2 0 ~ 6 5 質量%，特に好ましくは3 0 ~ 6 0 質量%、並びに相溶化剤0~3 0 質量%を含有する層である。スチレン系重合体3 0 質量%未満、及び9 0 質量%を超えると、いずれも積層フィルムの力学物性が不充分であつて、本発明の目的を達成できない。このB層は、1層であつてもよく、2層以上であつてもよい。B層が2層以上存在する場合は、各層の組成は同一であつてもよく、上記の範囲で異なっていてもよい。また、本発明においては、B層の少なくとも1層が、S P S 3 0 ~ 7 0 質量%、S P S 以外のスチレン系重合体0~3 0 質量%、ポリオレフィン系樹脂1 0 ~ 5 0 質量%、熱可塑性エラストマー0~3 0 質量%、好ましくは5~3 0 質量%、及び相溶化剤B層0~3 0 質量%を含有することが望ましい。このように、スチレン系重合体としてS P S を用い、S P S 以外の熱可塑性樹脂としてポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂を用いるのが好ましく、特にさらに熱可塑性エラストマーをも併用する場合が好ましい。また、B層には、A層と同様に相溶化剤を配合してもよいが、その配合割合は、A層の場合より多くてもよく3 0 質量%以下の範囲で配合してもよい。B層は、A層の場合よりS P S 以外の熱可塑性樹脂などの割合が高いからである。なお、B層も、A層の場合と同様に、前記各種添加量を、スチレン系重合体、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、及び相溶化剤の合計1 0 0 質量部に対して、必要に応じて好ましくは0~1. 5 質量部の範囲で配合してもよい。以下、スチレン系重合体、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、相溶化剤及び各種添加剤について説明する。

12

【0 0 3 5】(2-1) スチレン系重合体

本発明のB層に用いるスチレン系重合体は、前記(1-1)で挙げたS P S のみならず、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、G P P S , H I P S などシシンジオタクチック構造を有しないスチレン系重合体も含まれる。これらのスチレン系重合体も、積層フィルムの力学物性を向上させ、耐熱性を維持できるため、B層の構成要素として使用できる。これらスチレン系重合体の中でも、耐熱性がより優れる点でS P S が特に好ましい。

【0 0 3 6】(2-2) スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂

本発明のB層に用いるスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂等についても(1-2)S P S 以外の熱可塑性樹脂で挙げたものと同様なものを使用できる。但し、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂には、(1-2)で挙げられた、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、H I P S は除かれる。

【0 0 3 7】また、(2-3)熱可塑性エラストマー、(2-4)相溶化剤及び(2-5)各種添加剤については、(1-3)~(1-5)で挙げたものと同様のものを使用できる。

【0 0 3 8】C層

本発明のC層としては、S P S を7 0 ~ 1 0 0 質量%、好ましくは8 0 ~ 1 0 0 質量%、S P S 以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0~3 0 質量%、好ましくは0~1 0 質量%、特に好ましくは0~5 質量%，並びに相溶化剤0~1 0 質量%，好ましくは0~5 質量%を含有する層を用いることができる。S P S の割合が7 0 質量%未満であると、離型フィルムの耐熱性が低下し、また同時に離型性も不充分になるため離型フィルムとしては好ましくない。

【0 0 3 9】特に、C層についてもA層と同様に、表面層の光沢度が100%未満であるのが好ましく、さらにA層と同様に、S P S の割合が8 5 ~ 9 9. 9 質量%であることが好ましい。また、特に好ましい態様についてもA層で挙げた組成と同じ物を挙げができる。

【0 0 4 0】本発明の 本発明の離型フィルムは、A層、1又は2層以上のB層及びC層であるが、製造工程を簡素化する上で、A、B、C層が各1層である3層の離型フィルムが特に好ましい。この離型フィルムの各層の厚みについては、A層とC層については5 μm以上が好ましく、1 0 μm以上がより好ましい。また、B層については、3 0 μm以上がより好ましく、5 0 μm以上が特に好ましい。また、各層の層の厚さの比、A層：全B層：C層は、1~4 9 : 5 0 ~ 9 8 : 1~4 9 が好ましく、さらには5~3 0 : 4 0 ~ 9 0 : 5~3 0 、特に1 0 ~ 2 0 : 6 0 ~ 8 0 : 1 0 ~ 2 0 が好ましい。この

(8)

13

ように中間のB層の割合を高くすることによって、B層に特に必要な機能や所望の他の機能を付加するための配合剤を加えることができ、離型フィルムの機能を向上できる。また、離型フィルム全体の厚みとしては、前記と同様 $2.5 \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらには $4.0 \sim 2.0\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $7.5 \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。

【0041】3. 縮型フィルムの結晶化度

本発明に用いるフィルム中、特に、少なくとも1つの表面層中のS P Sの結晶化度については、30%以上であることが好ましく、さらに好ましくは45%以上、特に好ましくは50%以上である。結晶化度が30%未満のS P Sでは、縮型性が低下することがあるからである。

【0042】4. 積層体フィルムの製造方法

本発明にかかる離型フィルムの製造方法は特に問わず、例えば、キャスト成形、インフレーション成形、二軸延伸成形等を用いることができる。さらには、これらの成形を行った後に、目的の結晶化度を得るために熱処理等を施してもよい。中でもフィルムの厚みの均一性を高め、生産性を重視する観点から、キャスト成形(3種3層フィルム用成型装置による共押し出し成形)によるのが好ましい。

【0043】5. 積層体フィルムの用途

本発明の離型フィルムは、離型性及び力学物性に優れるため、剥離フィルム、工程フィルム、包装フィルム等の離型フィルムとして利用することができる。即ち、剥離フィルムとしては、具体的には、例えば、粘着テープ、両面テープ、マスキングテープ、ラベル、シール、ステッカー等において用いられているものであり、或いは不織布等で作られた皮膚貼付用湿布剤の裏面に貼られているフィルムである。また工程フィルムとは、前述のように、プリント基板やI Cチップ(ウエハーモールド)、セラミックス電子部品、熱硬化性樹脂製品、化粧板等を製造する時、金属板同士や樹脂同士が接着してしまわないように、成形工程時に該金属板同士の間や樹脂同士の間に挟み込まれるフィルムをいい、特に積層板製造時、フレキシブルプリント基板製造時、先端複合材料製品製造時、スポーツ・レジャー用品製造時に好適に用いられるものである。積層板製造時に用いられる離型フィルムとは、具体的には、例えば、多層プリント基板を製造する際のプレス成形において、プリント基板とセパレーターブレート又は他のプリント基板との間の接着を防止するために間に存在させるフィルムをいう。また、フレキシブルプリント基板製造時に用いられる離型フィルムと*

[用いた原料]

- S P S : シンジオタクチックポリスチレン
出光石油化学社製 ザレック
 $T_m = 270^\circ\text{C}$, M I = 3 (300°C , 1.2 kg f)
- L D P E : 低密度ポリエチレン
日本ユニカ社製 NUC-8042
- P P : ポリプロピレン

14

*は、具体的には、例えば、電気製品における可動部分に組み込まれている変形可能なフレキシブルプリント基板の製造時、ベースフィルム上にエッチング等により形成された電気回路を保護するためのカバー樹脂を加熱プレスする際、このカバー樹脂を回路の凹凸部に密着させるためにカバー樹脂を包むように用いられるフィルムをいう。先端複合材料製品製造時に用いられる離型フィルムとは、例えば、ガラスクロス、炭素繊維又はアラミド繊維とエボキシ樹脂からなるプリプレグを硬化させて種々の製品を製造する際に用いられるフィルムをいう。スポーツ・レジャー用品製造時に用いられる離型フィルムとは、例えば、釣り竿、ゴルフクラブ・シャフト、ウインドサーフィンポール等の製造において、ガラスクロス、炭素繊維、又はアラミド繊維とエボキシ樹脂からなるプリプレグを円筒状に巻き、その上にフィルム製のテープを巻き付けてオートクレーブ中で硬化させる際に用いられるフィルムである。

【0044】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

[物性評価方法]

(1) 光沢度

スガ試験機(株)社製デジタル変角光沢計を用い、JIS K 7105に準拠して測定した。測定角度 60° で測定し、屈折率 1.567 のガラス表面の光沢度を100%として各フィルムの光沢度を表示した。

(2) 結晶化度

フィルムを示差走査熱量計にて $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温することにより測定して得た融解エンタルピー(ΔH_f)及び冷結晶化のエンタルピー(ΔH_{Tcc})の値より、次式にて算出した。

$$【0045】\text{結晶化度} (\%) = 100 \times (\Delta H_f - \Delta H_{Tcc}) / 53(\text{J/g})$$

(3) 引張り伸び

JIS K 7127に準拠して測定した。具体的には、1号試験片を用い、試験速度 200mm/min で行った。

(4) 離型性

図1に示すような構成下、 180°C , 4 MPaの圧力で150分間プレスし、室温にて放冷し、酸化銅張板とのピール強度及びフィルム外観を測定した。

(9)

15

- 出光石油化学社製 IDEMITU PP E-185G
 • SEBS : SEBSタイプエラストマー
 クラレ社製 Septon 8006
 • 相溶化剤 : SEBS
 クラレ社製 Septon 8104

【0046】〔実施例1〕A層として、SPS95質量%及びPP5質量%、B層としてSPS55質量%、PP15質量%、SEBS15質量%及び相溶化剤15質量%、C層として、A層と同様、SPS95質量%及びPP5質量%からなるそれぞれの組成物を準備した。次いで、それぞれの組成物100質量部に対し、酸化防止剤として、「Irganox1010」(チバガイギー社製)、「PEP36」(旭デンカ社製)、及び「スミライザーGS」(住友化学工業社製)をそれぞれ0.1質量部を配合した。これらをそれぞれをドライブレンドし、6.5mmΦ二軸押出機にて溶融混練して各ペレットを得た。これを5.0mmΦ単軸(フルフライトイ

16

プスクリュー)押出機に500mm幅のコートハンガーダイを取り付け、押出量20kg/hrにて300°Cで共押出成形し、A層、B層及びC層が各々15μm、70μm、15μmで総厚みが100μmのフィルムを得た。このフィルムをテンターを用い、200°Cにて30秒間連続して熱処理して実施例1の離型フィルムを得た。このフィルムについて、光沢度、結晶化度、引張り伸び、及び離型性を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

(10)

17

18

	材料組成												A層 相溶化 性 との離型性 40kg/cm ² , 150min								
	A層				B層				C層				[N]	[N]	引張伸び [%]	引張伸び [%]					
	SPS (wt%)	LDPE (wt%)	PP (wt%)	SEBS (wt%)	SPS (wt%)	LDPE (wt%)	PP (wt%)	SEBS (wt%)	SPS (wt%)	LDPE (wt%)	PP (wt%)	SEBS (wt%)									
実施例1	95	0	5	0	55	0	15	15	95	0	5	0	0	100	15/70/15	65	51	5	5	0.1未満	
実施例2	92	0	4	0	55	0	15	15	92	0	4	0	0	100	15/70/15	55	49	8	7	0.1未満	
実施例3	92	0	4	0	55	0	15	15	92	0	4	0	4	100	15/70/15	62	50	6	6	0.1未満	
実施例4	95	0	5	0	55	0	15	15	—	—	—	—	—	—	100	15/85	65	50	7	8	0.1未満
実施例5	92	0	4	0	55	0	15	15	—	—	—	—	—	—	100	15/85	55	50	8	8	0.1未満
実施例6	92	0	4	0	55	0	15	15	—	—	—	—	—	—	100	15/85	62	52	7	7	0.1未満
実施例7	85	5	0	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	単層	75	53	4	4	0.1未満
実施例8	95	0	5	0	55	0	15	15	95	0	5	0	0	0	50	15/70/15	65	51	4	3	0.1未満
実施例9	95	0	5	0	55	0	15	15	85	0	5	0	0	0	200	15/70/15	65	53	4	3	0.1未満
比較例1	100	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	単層	115	55	2	2	0.1未満
比較例2	80	10	0	0	10	55	15	0	15	80	10	0	0	0	100	15/70/15	104	51	12	9	3.6 付着あり
比較例3	30	0	55	0	15	55	15	0	15	30	0	55	0	15	100	15/70/15	34	48	25	17	15.7 金属付着
比較例4	95	0	5	0	0	65	0	15	15	95	0	5	0	0	20	15/70/15	63	54	6	5	7.8 金属付着
比較例5	60	12	0	4	55	15	0	15	80	4	0	4	4	35	15/70/15	70	50	25	17	2.6 付着あり	
比較例6	60	12	0	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	130	30/100	70	63	6	5	4.1 付着あり	

【0048】〔実施例2～9、比較例1～5〕表1に示すA層、B層及びC層の各組成の材料を用い、表1に示す各層のフィルム厚みとフィルムの総厚みになるようにした以外は、実施例1と同様にして各離型フィルムを作製した。但し、これらの各層に、実施例1と同様に表1

中の組成物100質量部に対し、実施例1と同様の酸化防止剤を各0.1質量部配合した。これらのフィルムについて、光沢度、結晶化度、引張り伸び、及び離型性を評価した。得られた結果を表1に示す。

〔比較例6〕表1のA層欄に示す組成物とポリ(4-メ

(11)

19
チルペンテンー1) (三井化学製、「MX 0002」)
を共押出してフィルムを作製した以外は実施例1と同様
に行つた。但し、A層欄に示す組成物には、実施例1と
同様な酸化防止剤を各0.11質量部配合した。結果を
表1に示す。

[0049]

【発明の効果】本発明の離型フィルムは、耐熱性、環境
適性、作業性に優れたとともに、離型性及び引張伸びな
どの力学物性が共に優れる。したがって、プリント基板

20

製造などに用いられる離型フィルムとして有効である。
【図面の簡単な説明】

【図1】離型性試験のために、ステンレス板、試験フィ
ルム、酸化銅張樹脂板を重ねた模式図である。

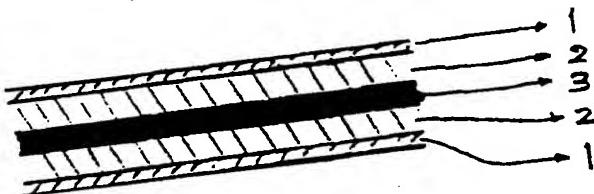
【符号の説明】

1：ステンレス板（表面粗さ：1 μm以下、バフ研
磨）

2：試験フィルム

3：酸化銅張樹脂板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C 08 L 9:06)

識別記号

F I
C 08 L 9:06)

マークコード (参考)

F ターム(参考) 4F100 AK01A AK01B AK01C AK01D
AK01E AK03A AK03B AK07
AK11A AK12A AK12B AK12C
AK12D AK12E AK73 AL05A
AL05B AL05C AL05D AL05E
AL09A AL09B AL09C AL09D
AL09E AN02A AN02B BA02
BA03 BA04 BA05 BA06 BA07
BA10A BA10B CA30 EH20
EH202 GB43 JA11A JA11B
JA11C JA11D JA11E JB16A
JB16B JB16C JB16D JB16E
JJ03 JL14 JN21A JN21B
YY00A YY00B
4J002 AC012 AC032 AC062 AC083
AC092 BB152 BC011 BC031
BC051 BC071 BC111 BG042
BN152 BN162 BN172 BP012
BP013 CH042 CK022 CN022
CP032 FD070 FD160 GF00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**